ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MONOGRAPHIE

DES

SULFURES ANTIMONIAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le août 1872

PAR CHARLES-PROSPER RICAU

Né à Viella (Gers)

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1[re] CLASSE

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1872

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MONOGRAPHIE

DES

SULFURES ANTIMONIAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

le août 1872

PAR CHARLES-PROSPER RICAU

Né à Viella (Gers)

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1872

ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur;
Milne Edwards, professeur titulaire.
Buignet, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

M. BUSSY..............	Chimie inorganique.
BERTHELOT..........	Chimie organique.
BAUDRIMONT........	Pharmacie chimique.
CHEVALLIER.........	Pharmacie galénique.
CHATIN...............	Botanique.
A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
BOUIS.................	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON...........	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Regnauld.
Baillon.

AGRÉGÉS.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota.—*L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MES PARENTS

Faible témoignage d'affection et de reconnaissance.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

I. — Antimoine purifié.

Antimoine	500 gr.

II. — Chlorure ou beurre d'antimoine.

Sulfure d'antimoine.....	200
Acide chlorhydrique....	600

III. — Oxyde d'antimoine cristallisé.

Antimoine..........	500

IV. Kermès (voie humide).

Sulfure d'antimoine..........	60
Carbonate de soude cristallisé.	1280

V. — Émétique.

Bi-tartrate de potasse pulvérisé.	1000
Oxyde d'antimoine précipité ...	750

PHARMACEUTIQUES.

I. — Sirop de gomme.

Gomme arabique.....	200 gr.
Sirop simple.........	2000

II. — Conserves de roses.

Poudre de roses rouges....	30
Eau distillée de roses......	60
Sucre pulvérisé...........	240

III. — Extrait de gentiane.

Racine sèche de gentiane..	500

IV. — Pommade citrine

Axonge.................	250
Huile d'olives............	250
Mercure.................	20
Acide nitrique............	50

V. — Teinture de digitale.

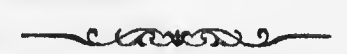
Poudre de feuilles de digitale..	50
Ether à 76°.................	50

DIVISION

MONOGRAPHIE

DES

SULFURES ANTIMONIAUX



CHAPITRE I

Historique. — L'époque de la découverte de l'antimoine n'est pas bien connue, cependant il y a des raisons de croire que ce corps n'a pas été inconnu aux anciens.

Nous voyons, en effet, que les femmes, chez les Hébreux, s'en servaient pour se noircir les sourcils. C'est le Στίμμι, Στίβι, Πγατύοφθαγμον ou le Δάρβασον que les Grecs employaient comme astringent et siccatif.

Hippocrate, dans son ouvrage sur les maladies internes, en fait mention sous le nom de *Tétragone;* il le prescrit contre l'iléos ictérique et bilieux.

Pline parle également de deux espèces d'antimoine : *le mâle* et *la femelle*. Il semble résulter de la description qu'il fait de ce corps, que ce qu'il appelle antimoine *mâle* est du sulfure cristallisé, débarrassé de sa gangue; tandis que l'antimoine *femelle* ne serait autre chose que le sulfure d'antimoine naturel.

Si nous jetons les yeux sur les écrits de Dioscoride et de Galien,

nous voyons que ces deux savants de l'antiquité paraissent aussi avoir connu le sulfure d'antimoine; ils en conseillent l'emploi dans les maladies des yeux sous forme de collyres et spécialement de pommades.

Nous voyons ensuite les célèbres médecins des siècles suivants, Paul Æginète, Oribaze, Artius, Actuarius, etc., reconnaître à l'antimoine les propriétés que leur avaient attribuées leurs savants devanciers, Dioscoride et Galien.

Mais nous devons remonter jusqu'au commencement du xve siècle pour avoir des notions plus précises sur ce corps. S'il faut en croire la tradition, Basile Valentin, moine bénédictin, à Erfurt, serait le premier qui, dans un ouvrage intitulé *Currus triumphalis antimonii*, a établi la distinction de l'antimoine comme métal particulier et fait un examen un peu approfondi de ses propriétés. C'est dans cet ouvrage, publié vers la fin du xve siècle, que sont consignées beaucoup de découvertes sur cette substance métallique, et spécialement sur son sulfure; car il faut remarquer que le nom d'antimoine a longtemps été donné à la combinaison sulfureuse de ce métal, qu'on a connue bien avant de savoir en extraire le métal lui-même.

Dans son Traité, *Currus triumphalis antimonii*, l'auteur parle avec enthousiasme de l'antimoine; il fait un éloge pompeux de ses propriétés médicales; il appelle ce métal l'une des sept merveilles du monde; il le regarde comme la source de la richesse et de la santé, car il guérit, dit-il, la plupart des maladies et sert à purifier l'or ainsi que le corps humain.

Cependant, disons-le de suite, ses premiers essais furent loin d'être heureux. Ayant voulu se rendre un compte exact des propriétés médicales de cette substance, il en fit avaler à des porcs qui éprouvèrent de fortes évacuations, eurent beaucoup d'appétit et devinrent dans la suite prodigieusement gras.

Enhardi par ce succès *in anima vili*, Basile Valentin voulut, par le même moyen, rendre l'embonpoint aux religieux de son monas-

tère, mais ceux-ci, en ayant sans doute pris une trop forte dose, moururent. Basile Valentin en conclut tout naturellement que ce métal convenait aux pores, mais qu'il était loin d'en être de même pour les moines. De là, suivant les uns, le nom d'antimoine (ἀντὶ et monaeus), qui est resté à ce minéral; suivant les autres, son nom viendrait des deux mots grecs ἀντὶ et μόνος, qui signifient que ce métal ne se trouve jamais isolé dans les minerais qui le contiennent.

Cette histoire, que l'on rapporte, n'a rien d'invraisemblable, si l'on réfléchit que le sulfure d'antimoine contient de l'arsenic. Or, nous savons que l'acide arsénieux, qui constitue un des plus violents poisons que l'on connaisse, pris à petites doses fait engraisser. Nous voyons, en effet, dans les Alpes de la Styrie, des montagnards consommer habituellement de l'arsenic pour se donner un air dispos et frais et un certain degré d'embonpoint.

A la suite de ces expériences, l'enthousiasme de Basile Valentin semble diminuer. Cet alchimiste signale, à différentes reprises, les propriétés vénéneuses du sulfure d'antimoine, et recommande de ne l'administrer qu'avec circonspection, à cause, dit-il, *d'un venin caché très-pernicieux* qui se trouve dans ce métal. Ce *venin*, ainsi que nous venons de le dire, n'est autre chose que l'acide arsénieux qui accompagne souvent en assez grande quantité le sulfure d'antimoine.

Aucun corps n'a été plus étudié que celui-ci, aucun n'a été l'objet d'un plus grand nombre de travaux, et il n'en est pas sur lequel on ait tant écrit.

Les alchimistes ont regardé, dans tous les temps, l'antimoine comme la matière la plus appropriée au but de leurs recherches. Ils ont fait sur ce minéral des travaux immenses et l'ont pour ainsi dire tourmenté de toutes les manières.

Nous savons que le but définitif auquel tendaient toutes les opérations des alchimistes était la découverte de la *pierre philosophale*. Bien que tous les initiés ne fussent pas d'accord sur les moyens de

parvenir à cette découverte, la pierre philosophale était généralement à leurs yeux le secret de convertir les métaux d'un ordre inférieur en métaux parfaits, c'est-à-dire en or et argent. Ce secret devait en outre conduire à la connaissance de la *panacée universelle*, capable de guérir toutes les maladies et par conséquent de prolonger indéfiniment l'existence.

Mais si les alchimistes n'ont pas obtenu leur chimérique résultat, nous devons leur rendre justice en déclarant que c'est grâce à l'infatigable patience de ces laborieux chercheurs de la pierre philosophale ou de la *médecine universelle*, à leurs persévérants efforts, à leurs innombrables expériences que nous devons un nombre immense de préparations médicinales sur l'antimoine. Et n'est-ce pas, d'ailleurs, en disposant avec art tous les matériaux informes amassés à si grands frais par les alchimistes, en rapprochant avec plus ou moins d'habileté leurs observations et leurs résultats, en séparant les faits acquis des assertions ridicules, les expériences précises des opérations mystiques, qu'on est arrivé à constituer l'édifice de la science moderne?

« Insensés ou sublimes, comme l'a dit M. Figuier, ils sont nos véritables aïeux. Si l'alchimie n'a pas trouvé ce qu'elle cherchait, elle a trouvé ce qu'elle ne cherchait pas; si elle a échoué dans ses longs efforts pour la recherche de la pierre philosophale, elle a trouvé la chimie, et cette conquête est autrement précieuse que le vain arcane tant poursuivi par la passion de nos pères. »

Après Basile Valentin, nous trouvons, vers le milieu du XVIe siècle, Paraselse, qui célèbre à son tour avec enthousiasme les bienfaits de l'antimoine; Kerkringius, qui publie, au XVIIe siècle un commentaire du Traité de Basile Valentin. Dans ses nombreuses notes, on trouve les premières bases de quelques découvertes que l'on a faites depuis sur cette substance.

Mais à Lémery était réservé l'honneur d'écrire d'une manière correcte et raisonnable sur l'antimoine. Ce chimiste fit paraître,

vers la fin du XVIIe siècle, un ouvrage qui contient une foule d'expériences curieuses et de procédés exacts sur ce métal et son sulfure.

Si nous parcourons le XVIIIe siècle, nous trouvons de nombreux mémoires sur les préparations antimoniales, publiés par Mender, Geoffroy, Bergman, Scheele, Macquer, Rouelle, etc.

Les divers travaux qui ont paru sur l'antimoine, depuis cette époque jusqu'à nos jours, sont trop nombreux pour que nous puissions nous permettre de les énumérer dans ce résumé historique.

CHAPITRE II.

Des sulfures antimoniaux.

§ I. — L'antimoine et le soufre forment deux combinaisons bien définies : l'une, appelée *protosulfure* ou *trisulfure d'antimoine* SbS^3, correspond au *protoxyde d'antimoine ;* l'autre, représentée par la formule SbS^5, est le *persulfure* ou le *pentasulfure d'antimoine ;* ce dernier correspond à l'acide antimonique.

Henri Rose a signalé un troisième sulfure qui serait formé, d'après ce chimiste, de

$$SbO^3 + 2SbS^3,$$

mais l'existence de ce dernier composé ne paraît pas être parfaitement démontrée.

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE.

$$SbS^3.$$

§ II. — *Synonymie.* — *Antimoine cru ou sulfuré*, *sulfide antimonieux*, *sulfure ou trisulfure d'antimoine*, *stibine*, en français.

Lupus metallorum, *stibium sulphuratum nigrum*, *sulfuratum stibium*, en latin;

Chwefelspiessglanz, en allemand; *crude antimony*, en anglais; *ismud*, en arabe; *spidsglands*, en danois; *antimonia crudo*, en italien; *surmah*, en persan; *sernistaia surme*, en russe; *raispetsglans*, en suédois; *anjana kalloo*, en tamoul; *demir bozan*, en turc.

Gisement. — Le protosulfure d'antimoine existe dans la nature. et, sous le nom de *stibine*, constitue le minerai d'antimoine le plus abondant. On le rencontré, en filons plus ou moins considérables, dans les roches primitives (gneiss, granits, micachistes). En France, on le retire principalement de Dèze (Lozère), de Malbose (Ardèche), de [Massiac et Lubillac (Cantal), de Portès (Gard). Mais les mines les plus abondantes se trouvent à Cremnitz et à Schemnitz (Hongrie), à Braunsdorf (Saxe), à Przibram (Bohême), à Sahlberg (Suède).

Propriétés. — L'antimoine sulfuré est d'un gris de plomb, éclatant, fragile et assez tendre. Par le frottement, il acquiert une odeur sulfureuse; il fond à la flamme d'une bougie, en donnant lieu à un dégagement d'acide sulfhydrique. L'acide chlorhydrique le dissout en produisant également de l'hydrogène sulfuré. Cette dernière réaction permet de distinguer le sulfure d'antimoine du bioxyde de manganèse avec lequel, à la première vue, on pourrait le confondre. Nous savons, en effet, que lorsqu'on met du bioxyde de manganèse en contact avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore; mais nous pourrions encore, sans avoir besoin de recourir à cette expérience, distinguer ces deux métaux l'un de l'autre; on n'a pour cela qu'à les présenter à la flamme du chalumeau : le bioxyde de manganèse est infusible.

L'oxygène sec ou humide, à la température ordinaire, n'attaque pas le protosulfure d'antimoine; mais, à l'aide d'une légère chaleur, ce gaz produit de l'acide sulfureux et de l'oxysulfure d'antimoine.

Sous l'influence d'une haute température, l'hydrogène, le carbone, le chlore, s'emparent du soufre et forment : le premier, de l'acide sulfhydrique ; le second, du sulfure de carbone ; le troisième, du chlorure de soufre et du chlorure d'antimoine.

Le fer, le zinc, le cuivre, le réduisent facilement à la chaleur rouge, en mettant l'antimoine en liberté.

Le protosulfure d'antimoine cristallise en prismes rhomboïdaux droits. Celui qu'on trouve dans le commerce se présente sous la forme d'aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. Le sulfure d'antimoine, d'après Haüy (1), affecte quelquefois des formes déterminables, mais le plus souvent indéterminables. Les premières sont : le sulfure d'antimoine *quadri-octonal*, et le sulfure d'antimoine *sexoctonal;* les autres sont : le sulfure d'antimoine cylindroïde, le sulfure d'antimoine aciculaire, le sulfure d'antimoine *capillaire*, ou mine d'antimoine *en plumes* (de Born), et le sulfure d'antimoine en *masses informes.*

Sa densité est de 4,62. Il a ordinairement pour gangues le quarz, le feldspath, la baryte sulfatée et le carbonate de chaux.

SÉPARATION DU SULFURE D'ANTIMOINE DE SA GANGUE.

§ III. — Comme le sulfure d'antimoine est très-fusible, on le sépare aisément de sa gangue à l'aide de la chaleur. Après avoir concassé le minerai, on le met dans une série de creusets qu'on place dans un fourneau. Le fond de chaque creuset, recouvert à sa partie supérieure d'un couvercle d'argile, est percé d'un trou pour permettre au sulfure d'antimoine de s'écouler dès que s'opère la fusion. Des récipients placés *ad hoc*, reçoivent le métal fondu. On a donné à ce sulfure ainsi débarrassé de sa gangue le nom d'*antimoine cru.*

Au lieu de ce procédé, on peut employer, comme cela se pratique depuis long-temps en Allemagne, une méthode qui a l'avantage d'être beaucoup plus économique. Cette méthode consiste à prendre

---

Minér., t. IV, p. 266.

un fourneau à réverbère, à sole elliptique ou circulaire, et inclinée de telle sorte que le sulfure d'antimoine fondu puisse se rendre dans un récipient disposé pour le recevoir.

Préparation. — Le sulfure d'antimoine peut être obtenu artificiellemnt en dirigeant un courant de gaz sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine; il se forme un précipité orangé qui s'altère promptement à l'air. Ce précipité est soluble dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, avec lesquels il forme des sulfosels.

On peut encore l'obtenir aisément en chauffant, dans un creuset, un mélange de parties égales d'antimoine métallique et de soufre.

PERSULFURE OU PENTASULFURE D'ANTIMOINE.

SbS^5.

§ IV. — Le persulfure d'antimoine est d'un jaune orangé vif. Chauffé en vase clos, il abandonne une partie de son soufre et passe à l'état de protosulfure d'antimoine.

On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans du perchlorure d'antimoine préalablement étendu avec une solution d'acide tartrique.

Berzélius a indiqué un autre moyen de préparation qui consiste à diriger un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension de l'acide antimonique.

Nous verrons, dans la suite, lorsque nous nous occuperons du *soufre doré d'antimoine*, qui a été remplacé, dans la pratique pharmaceutique, par le pentasulfure d'antimoine, le mode opératoire du Codex.

SULFO-ANTIMONIATE DE SODIUM.

$$SbS^5, 3NaS + 18HO.$$

§ V. — *Synonymie.* — *Emétique ou kermès des Allemands, sulfure d'antimoine et de sodium, sel de Schlippe; sal schlippianum, natrum sulphurato-stibiatum.*

Le sulfo-antimoniate de sodium est, comme l'indique sa formule, une combinaison de persulfure d'antimoine et de sulfure de sodium. Pour obtenir ce composé, on mélange intimement, d'après Liébig, 11 parties de sulfure d'antimoine réduit en poudre fine, 1 partie de soufre, 13 parties de carbonate de soude, 5 parties de chaux éteinte, et 20 parties d'eau. On introduit le tout dans un flacon, et l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant deux ou trois jours, en ayant soin d'agiter le flacon de temps en temps, puis on filtre et l'on évapore. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux, d'un jaune pâle, qui se présentent sous la forme de tétraèdres réguliers. La saveur de ces cristaux est un peu amère, à la fois alcaline et métallique; ils se dissolvent dans 2,9 parties d'eau à 15 degrés.

Le sel de Schlippe, employé quelquefois dans la médecine, est un bon médicament, en ce sens qu'il possède une composition constante. En Allemagne, les praticiens le substituent avec avantage au kermès minéral.

Sous l'influence des acides, le sulfo-antimoniate de sodium se décompose en dégageant de l'acide sulfhydrique et en donnant un précipité de pentasulfure d'antimoine, comme le montre l'équation suivante :

$$SbS^5, 3NaS + 3HCl = 3HS + 3NaCl + SbS^5.$$

OXYSULFURE D'ANTIMOINE, VERRE D'ANTIMOINE.

§ VI. — Pour obtenir le verre d'antimoine, on soumet l'antimoine cru à un grillage prolongé. A cet effet, on place ce sulfure, concassé ou bien réduit en poudre, sur la sole d'un fourneau à réverbère, et on l'expose à une douce chaleur, afin d'éviter qu'il n'entre pas en fusion. On reconnaît que le grillage est terminé lorsque le minerai présente l'aspect d'une poussière terne, d'un gris blanchâtre.

Dans cette opération, il s'est formé de l'acide sulfureux et un mélange d'oxyde d'antimoine et de sulfure non décomposé. En fondant dans un creuset cette matière, et en la laissant refroidir, on obtient une masse vitreuse, rouge et transparente, qui constitue un oxysulfure connu sous le nom de *verre d'antimoine* ($8SbO^3 + SbS^3$).

SAFRAN D'ANTIMOINE.

(*Crocus antimonii*, — *crocus metallorum*.)

Le *safran d'antimoine* diffère du verre d'antimoine en ce qu'il contient plus de sulfure. On peut le préparer en fondant trois parties d'oxyde d'antimoine avec une partie de sulfure d'antimoine, ou encore en fondant de l'oxyde d'antimoine et de l'acide antimonieux, ou de l'acide antimonique avec une quantité convenable de soufre. (Proust.)

On préparait autrefois le safran d'antimoine en fondant le sulfure avec son poids de nitre, ou mieux, suivant Lémery, avec la moitié de son poids de nitre. La matière fondue était coulée dans un cône de fer pour faciliter la séparation des scories, formées de sulfate et d'hypoantimonite de potasse mêlés de sulfure de potassium et d'antimoine. On trouvait au-dessous de ces scories un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine, et une certaine quantité de

sulfure de potassium. Cette matière était pulvérisée et lavée avec soin pour enlever ce dernier sulfure. On obtenait ainsi une poudre opaque d'un jaune rouge.

Le safran d'antimoine ($8SbO^3+2SbS^3$) est employé dans la médecine vétérinaire comme vermifuge et purgatif.

FOIE D'ANTIMOINE.

(*Hepar antimonii.*)

Le *foie d'antimoine* est formé de sulfure d'antimoine combiné avec une certaine quantité de sulfure alcalin. On le préparait autrefois en calcinant le sulfure d'antimoine avec du sulfate de potasse et du charbon, ou avec du carbonate et du charbon.

Ce corps était d'un brun très-foncé.

Ces différents oxysulfures, dont nous venons de parler, étaient généralement employés autrefois à la préparation de l'émétique. Le safran d'antimoine surtout formait la base d'un vin émétique, composé de 1 partie de crocus et de 8 parties de vin blanc. Mais on doit comprendre aisément combien la composition d'un tel médicament était variable, car le vin contient plus ou moins de tartrate acide de potasse et d'acide acétique, et, par conséquent, dissout des proportions différentes d'oxyde d'antimoine. Telle est, sans doute, la raison qui doit avoir déterminé les auteurs de la *Pharmacopée française* à rejeter cette préparation.

CHAPITRE III.

Synonymie. — Sulfure d'antimoine hydraté, poudre des chartreux, oxyde d'antimoine brun, soufre antimonié tartarisé, oxydo-sulfure d'antimoine hydraté, sulfure d'antimoine précipité ou brun, sulfhydrate d'antimoine, hydrosulfate ou sous-hydrosulfate d'antimoine; oxydum stibii sulphuratum rubrum, sulphuratum stibiatum rubrum, panacea universalis, alkermes aurificum minerale, hydrosulfas stibicus.

INTRODUCTION.

La découverte du kermès, connu, dans les premiers temps, sous le nom de *poudre des chartreux*, est due à Glauber; mais ce ne fut que vers 1720, que le gouvernement, frappé par les merveilleuses cures opérées par ce précieux médicament, acheta la recette de cette préparation et la rendit publique. C'est à cette occasion qu'on vit s'élever un débat de priorité, au sujet de la découverte de ce remède en faveur de Lémery. Ce chimiste avait, en effet, dans un Traité sur l'antimoine, signalé une préparation obtenue au moyen du sulfure d'antimoine et de l'*huile de tartre par défaillance*. Mais ce qui reste authentiquement de l'origine du kermès et de son introduction dans la pratique, c'est que ce fut le procédé, acheté par le gouvernement à La Ligerie, qu'on imprima dans le Codex, et celui-là seul qui fut suivi pendant longtemps.

Plus tard, Lémery, le fils, ayant revendiqué, devant l'Académie des sciences, la découverte de cette préparation antimoniée pour son père, le procédé de celui-ci fut généralement adopté et pratiqué dans les laboratoires de pharmacie.

Depuis cette époque, les chimistes qui se sont occupés du kermès ont introduit de nombreuses modifications dans la première formule. Il en est résulté que les produits correspondants à ces modifications, admis ou présentés comme kermès, s'éloignaient plus ou

moins des caractères et des propriétés médicinales de la poudre des Chartreux.

La Société de pharmacie de Paris (1806) s'émut de cet état de choses, et, craignant la perte d'un remède actif, proposa un prix à celui qui parviendrait à résoudre cette question :

« Existe-t-il un procédé pour obtenir constamment du kermès de « la même couleur et de la même nature?

« Et quelles sont les causes de la différence que présente le « kermès, préparé plusieurs fois de suite par le même procédé? »

Après de longues et de pénibles recherches, Cluzel jeune parvint à résoudre heureusement la question. Ce savant se livra à une série d'expériences, qui sont pleines d'intérêt sur la préparation et la nature du kermès. Il indiqua, dans un long mémoire, couronné par la Société de pharmacie, un procédé qui a l'avantage de fournir un produit doué des plus beaux caractères physiques, et de la constance des effets physiologiques, procédé auquel on donne encore aujourd'hui la préférence.

Nous aurons occasion, en passant successivement en revue les divers procédés de préparation du kermès, de revenir sur les recherches intéressantes de Cluzel. Beaucoup de ces procédés, hâtons-nous de le dire, n'offrent qu'un intérêt historique; mais il nous a paru cependant utile de les rappeler en peu de mots, ne serait-ce que pour montrer l'importance que, de tout temps, les pharmaciens et les chimistes ont attachée à la découverte de ce précieux médicament.

Nous nous appesantirons davantage sur les mémoires de Berzélius, Gay-Lussac, Liébig, Henri Rose, Henry fils, Soubeiran, etc.; enfin sur les différents travaux de tous ceux qui, par leurs patientes recherches, leurs innombrables expériences, ont puissamment contribué à fixer la composition du kermès et à établir, d'une manière définitive, la théorie de sa préparation qui est restée pendant longtemps obscure.

DIVERS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DU KERMÈS.

Procédé de Glauber.

I. — Le procédé de Glauber consiste à faire bouillir pendant deux heures, dans huit parties d'eau, quatre parties de sulfure d'antimoine et une partie de *nitre fixé par les charbons* (carbonate de potasse). On filtre la liqueur bouillante, on laisse refroidir et on sépare le dépôt de kermès qui s'est formé. On reprend le résidu insoluble avec l'eau-mère, en y ajoutant une nouvelle quantité de carbonate alcalin égale au quart de celle qui a déjà été employée, et on opère comme précédemment. On réunit le kermès obtenu, on le lave, et on le fait sécher.

La Ligerie conseillait, en outre, de faire brûler sur le kermès, ainsi obtenu, une certaine quantité d'alcool et de le faire sécher de nouveau.

Procédé de Lémery.

II. — Dans son Traité sur l'antimoine, Lémery nous dit qu'en faisant digérer dans un matras, pendant 24 heures, du sulfure d'antimoine et de l'*huile de tartre par défaillance*, et en faisant bouillir ce mélange pendant une demi-heure, on obtient une liqueur *rouge comme du sang;* cette liqueur décantée laisse déposer une *fécule d'un rouge brun* qu'on doit laver et sécher. Cette fécule constitue le kermès de Lémery.

Si nous rapprochons les deux procédés que nous venons de décrire, nous voyons qu'ils ne diffèrent réellement pas l'un de l'autre; car nous savons que les anciens chimistes appelaient huile de tartre par défaillance le carbonate de potasse liquéfié. La seule différence que nous y trouvions consiste dans l'emploi de l'alcool, recommandé par La Ligerie dans le procédé de Glauber.

Procédé de Bergès.

III. — Pour préparer du kermès par la méthode Bergès (1), on prend :

Potasse très-pure, légèrement caustique......	6 livres.
Sulfure d'antimoine pulvérisé...............	3

Après avoir mêlé intimement ces deux substances, on fait bouillir le mélange pendant une demi-heure dans 24 livres d'eau pure. On filtre, et la liqueur, après refroidissement, fournit un dépôt de kermès. On recommence une nouvelle opération avec le résidu, en y ajoutant une once et demie de soufre sublimé.

Cette seconde opération a, d'après Bergès, l'avantage de donner une quantité de kermès égale à celle qu'on obtient dans la première et d'une qualité très-belle.

Procédé de Berzélius ou procédé par la voie sèche.

IV. — On fait fondre, dans un creuset couvert, le mélange des deux substances suivantes :

Sulfure d'antimoine.....................	3 p.
Carbonate de potasse....................	8

On pulvérise la masse refroidie, et on la fait bouillir pendant deux heures avec environ dix fois son poids d'eau; on décante la liqueur et on la verse bouillante sur des filtres placés au-dessus de terrines qui sont plongées dans de l'eau chaude, afin que le refroidissement

---

(1) J. de pharmacie, 1e série, t. VII, p. 195.

s'opère lentement. Le dépôt est lavé à l'eau froide, puis séché à l'abri de la lumière dans une étuve chauffée modérément.

On recueille les eaux-mères et le résidu pour les faire servir successivement à de nouvelles opérations; mais, comme les produits que l'on obtient ainsi sont de moins en moins foncés, on est obligé d'ajouter alternativement du carbonate alcalin et du sulfure d'antimoine.

Le procédé par la voie sèche peut, comme on le voit, fournir beaucoup de kermès, mais il faut remarquer que ce produit est inférieur à celui que donne le procédé de Cluzel : il est d'un brun rougeâtre, et n'a pas le velouté qui caractérise, comme nous le verrons, dans la suite, le bon kermès.

Procédés de Baumé.

V. — Baumé a donné deux méthodes pour la préparation du kermès : l'une par la voie sèche, et l'autre par la voie humide.

La méthode par la voie sèche consiste à faire un mélange intime des substances suivantes :

Sulfure d'antimoine....................	1 p.
Carbonate de soude....................	2
Soufre..............................	1/16

Calcinez ce mélange et opérez comme dans le procédé de Berzélius.

Les praticiens adoptèrent de préférence sa méthode par la voie humide, parce qu'elle donnait un produit de plus belle qualité.

Pour obtenir du kermès par cette méthode, Baumé prenait :

Alcali fixe pur en liqueur................	6 p.
Sulfure d'antimoine porphyrisé............ de l'alcali employé.	1/16 en poids
Eau.................................	20 p.

Au bout de quelques instants d'ébullition, il filtrait, etc.

Baumé considérait le kermès comme du sulfure d'antimoine *plus sulfuré* que l'antimoine cru.

Procédé de Chaptal.

VI. — Chaptal décrit aussi un procédé dans ses Éléments de chimie, et c'est celui, dit-il, qui lui a le mieux réussi.

On fait bouillir dix à douze parties d'alcali pur en liqueur avec deux parties de sulfure d'antimoine; on soutient l'ébullition pendant une demi-heure, et l'on filtre. La liqueur en se refroidissant laisse déposer le kermès.

Citons ensuite les procédés de :

VII. — Déyeux : Nitre fixé par les charbons...... 1 p.

Sulfure d'antimoine............. 4

VIII. — Van-Mons : Potasse caustique........... } *aa* 1 p.
Sulfure d'antimoine......... }

IX. — Dizé : Carbonate de soude................. 15 p.
Sulfure d'antimoine................ 2

Procédé Fabroni.

X. — Nous trouvons dans les Annales de chimie et de physique (2e série, t. XXV), le procédé suivant indiqué par Fabroni :

Tartre brut.............. 4 p.
Sulfure d'antimoine....... 1

Mêlez intimement, dit-il, ces matières; placez le mélange dans un creuset que vous porterez au rouge. Dès que vous serez averti,

par la cessation de la fumée, de la décomposition totale du tartrate acide, retirez le creuset du feu.

Opérez ensuite comme précédemment.

L'auteur ajoute que ce procédé donne beaucoup de kermès dont la teinte est très-foncée et très-belle.

On voit que le mode opératoire de Fabroni n'est qu'une légère modification du procédé de Berzélius. En effet, Fabroni substitue le tartre brut au carbonate de potasse; mais, sous l'influence de la chaleur, le tartre se transforme en *flux noir* qui est, comme nous le savons, un mélange de carbonate de potasse et de charbon.

Il est évident que Fabroni, en faisant une pareille substitution, n'avait en vue qu'un but économique.

Procédé de Cluzel.

(Par la voie humide).

XI. — Le procédé de Cluzel a été adopté, conformément aux expériences comparatives de Soubeiran, par le Codex de 1866, et est le seul qui doive être aujourd'hui employé par les pharmaciens et les fabricants de produits chimiques, comme fournissant la plus belle qualité de kermès.

Voici de quelle manière le Codex conseille d'opérer; prenez :

Carbonate de soude..................	1,280 gr.
Eau..................................	12,800

Faites dissoudre à chaud dans une bassine en fonte; poussez à l'ébullition et ajoutez :

Sulfure d'antimoine pulv. 60

Soutenez l'ébullition pendant une heure; filtrez la liqueur bouillante dans des terrines en grès préalablement chauffées et contenant

un peu d'eau très-chaude; laissez refroidir aussi lentement que possible pendant vingt-quatre heures au moins. Recueillez ensuite sur un filtre la poudre rouge qui se sera déposée; lavez-la sur le filtre même avec de l'eau froide non aérée, jusqu'à ce que le liquide des lavages ne laisse plus de résidu sensible par l'évaporation sur une lame de platine. Soumettez à la presse la poudre ainsi lavée; faites-la sécher dans une étuve modérément chauffée; passez au tamis de soie et conservez-la dans des bocaux très-secs, à l'abri du contact de l'air et de la lumière.

Nous avons préparé du kermès par le procédé de Cluzel, et nous avons obtenu un produit d'une couleur rouge brun foncé, et d'un aspect velouté; mais cette méthode présente, à nos yeux, l'inconvénient d'exiger de grandes quantités de liquide et de ne donner que peu de produit. On obtient un poids de kermès un peu inférieur à celui du sulfure d'antimoine. C'est pourquoi nous avons essayé s'il ne serait pas possible de réduire la quantité de liquide que prescrit le Codex.

Nous avons d'abord diminué de moitié la quantité d'eau, puis d'un tiers, tout en nous conformant aux conditions indiquées par le Codex dans cette préparation.

La première opération nous a donné un produit qu'on ne peut pas comparer au kermès de Cluzel et qui doit être rejeté de l'usage médical.

Dans le second essai, c'est-à-dire en réduisant d'un tiers la quantité du liquide, nous avons obtenu une poudre d'un brun-pourpre un peu moins foncée que le kermès du Codex, mais n'ayant pas le brillant, le velouté qui caractérise ce dernier.

Nous sommes donc convaincu, par ces expériences, que si l'on diminue la quantité du liquide, tout en conservant les mêmes dóses de sulfure d'antimoine et de carbonate de soude, les produits que l'on obtiendra seront nécessairement inférieurs au kermès de Cluzel

Nous avons ensuite essayé si l'on ne pourrait pas introduire quel-

ques modifications heureuses dans le *modus faciendi* du Codex ; par exemple : dans l'ébullition et le refroidissement de la liqueur.

Disons-le de suite, la tâche nous a été facile, car nous avions sous les yeux les récents travaux de M. Méhu sur le kermès (1).

Nous avons refait les diverses expériences de ce savant praticien sur la durée de l'ébullition ; et, comme lui, nous avons constaté qu'une ébullition d'un quart d'heure au plus, au lieu d'une heure que prescrit le nouveau Codex, suffit pour donner un produit d'un plus bel aspect, et en quantité au moins égale. Nous espérons pouvoir mettre sous les yeux de nos savants professeurs, cet échantillon de kermès ainsi obtenu, et leur faire voir qu'il ne le cède en rien au plus beau kermès fourni par la méthode de Cluzel.

Nous croyons qu'une ébullition prolongée doit avoir le grave inconvénient de décomposer partiellement le sulfure d'antimoine et de le faire passer à l'état d'oxyde. Car pendant tout le cours de l'ébullition, on remarque un dégagement assez sensible de gaz sulfhydrique. L'ébullition doit donc être de courte durée, surtout si l'on s'est servi, dans cette opération, de sulfure d'antimoine en poudre impalpable.

Quant au refroidissement, rapportons ce que dit à ce sujet M. Méhu :

« Le kermès, dit-il, n'est pas d'autant plus beau, d'autant plus velouté que le refroidissement de la liqueur mère a été plus lent. J'ai fait sept fois de suite du kermès avec la même liqueur ; et, à chaque opération, je recevais le liquide bouillant dans une grande capsule de porcelaine plongeant dans une masse de neige : le kermès ainsi préparé n'est ni mieux ni plus mal que celui qui se dépose dans une liqueur dont le refroidissement dure deux jours. »

Nous avons, comme M. Méhu, fait divers essais sur le brusque

---

(1) J. de pharmacie et de chimie, 5e série, t. VIII, p. 99.

réfroidissement des liqueurs, mais nous avons obtenu un résultat tout à fait différent du sien.

A cet effet, nous avons plongé la liqueur bouillante dans un mélange réfrigérant, composé de quatre parties de glace pilée et d'une partie d'acide sulfurique, dans lequel le thermomètre centigrade marquait — 10°. Le dépôt de kermès que nous avons obtenu était infiniment moins beau que celui du Codex.

Nous croyons donc, contrairement à l'opinion de M. Méhu, que le refroidissement brusque influe d'une manière fâcheuse sur la beauté du kermès ; et, par conséquent, qu'il est indispensable, en hiver où l'on peut avoir à craindre un refroidissement trop subit, de chauffer préalablement les terrines ou bien de les porter dans une étuve avant d'y verser la liqueur ; mais que, lorsqu'on n'a pas à redouter un trop brusque abaissement de température, on peut, sans inconvénient, laisser le refroidissement s'opérer d'une manière libre.

M. Méhu a ensuite examiné les dépôts de kermès qui se forment à différentes températures : « J'ai, dit-il, reconnu que jusqu'à 70° il n'y a aucun dépôt; au-dessous de 70° la liqueur se trouble, brunit; à 65°, elle contient beaucoup de flocons ; à 60°, le dépôt est devenu si abondant que la liqueur est complétement opaque. En séparant le kermès déposé entre 70° et 35°, on a un produit très-riche en couleur, tirant sur le violet. Les produits qui se déposent au-dessous de 32° sont incomparablement moins colorés, et plus riche en oxyde qu'en sulfure d'antimoine. »

Nous avons vérifié ces dernières expériences de M. Méhu, et nous avons, en effet, acquis la certitude que le kermès, qui se dépose entre 65° et 35°, est léger, riche en couleur, d'un brun-pourpre plus foncé que le produit de Cluzel et d'un beau velouté.

Concluons donc avec M. Méhu que pour obtenir un kermès toujours identique, il faut, en conservant les proportions du Codex :

1° Réduire à quinze minutes la durée de l'ébullition ;

2° Séparer le kermès qui se dépose au-dessus de 35° ;

3° Laisser le refroidissement libre, c'est-à-dire ne rien faire pour le relentir ;

4° Laisser l'eau-mère abandonner les produits secondaires pendant deux jours avant de la faire servir à une nouvelle opération.

Procédé de Piderit.

XII. Prenez :

Potasse caustique liquide.	3
Sulfure d'antimoine.	1
Eau.	1

Opérez comme dans le procédé de Cluzel.

Pidorit, en publiant son procédé, paraît n'avoir eu en vue que l'obtention de beaucoup de kermès, car Cluzel avait déjà fait des essais, qu'on retrouve dans son Mémoire, avec les alcalis caustiques, essais qui lui avaient permis de déclarer que le produit était inférieur à celui que fournit le carbonate alcalin. Ce kermès, dont la couleur est rouge et terne, n'est usité que dans l'art vétérinaire.

Procédé de Thierry.

Ce procédé donne un produit abondant et de qualité assez belle, mais il est inférieur cependant au kermès obtenu par la méthode de Cluzel.

On introduit dans un creuset de Hesse, placé au milieu d'un fourneau à réverbère, le mélange suivant :

Sulfure d'antimoine.	3
Carbonate de soude desséché.	1

On chauffe graduellement, de façon à déterminer la fusion ; on coule cette matière fondue sur une plaque de tôle, et on la pulvérise après refroidissement.

Cette première opération faite, on porte 70 parties d'eau, chargée d'une demi-partie de carbonate de soude, à l'ébullition, et l'on y ajoute peu à peu la poudre provenant de la fusion du carbonate de soude et du sulfure d'antimoine. On soutient l'ébullition pendant deux heures en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore ; on décante et l'on filtre. Du soir au lendemain le kermès s'est déposé ; on le lave et on le fait sécher..

Procédé de Liébig.

XIII. M. Liébig (1) a cherché un procédé au moyen duquel il pût obtenir un produit qui restât toujours semblable dans sa composition. Voici celui qu'il propose comme donnant un très-beau kermès, de couleur de feu très-vive, qui se sèche facilement et prend alors l'aspect d'une poudre fine cristalline.

Prenez :

Sulfure d'antimoine.	4
Carbonate de soude desséché.	1

Mêlez ces deux substances et introduisez le mélange dans un creuset que vous porterez à la chaleur rouge jusqu'à ce que la matière soit en fusion tranquille. Versez cette masse fondue sur une brique ; et, après refroidissement, réduisez-la en poudre très-fine.

Faites ensuite bouillir pendant une heure 1 partie de cette matière pulvérisée avec une solution de 2 parties de carbonate de soude cristallisé dans 16 parties d'eau ; filtrez et laissez refroidir la liqueur. Le kermès se précipite, se sépare avec facilité du liquide surnageant, il se dépose sous forme d'une poudre pesante. Décantez les eaux-mères et faites-les bouillir de nouveau avec le résidu. Répétez plusieurs fois ces opérations, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de crocus

---

(1) J. de ph. et de ch., 1re série, t. XX.

jaune ou brun, et vous obtiendrez à chaque refroidissement une quantité correspondante de kermès.

On lave le kermès à l'eau bouillie, mais froide, on fait égoutter sur une toile, on sèche promptement à une température de 20 à 25° centigrades, et on enferme le produit.

Ce procédé a, suivant certains praticiens, l'avantage de donner un produit très-abondant, mais inférieur à celui de Cluzel.

Procédé de Liance.

XIV. Le procédé de Liance se divise en deux opérations bien distinctes (1).

On prend :

1° Bourre de bœuf.	500 gr.
Carbonate de potasse.	1 kilog.

On établit dans un creuset, et par couches successivement de 1 à 2 centimètres, le carbonate de potasse et la bourre; on termine par une dernière couche assez épaisse de carbonate de potasse.

On couvre le creuset avec soin et l'on chauffe graduellement jusqu'à ce que la matière calcinée entre en fusion complète et ne dégage plus de gaz. Alors on la coule sur une pierre et on la conserve pour l'usage. Ce produit refroidi est solide, sans odeur, d'un blanc plus ou moins grisâtre, assez déliquescent.

2° Sulfure d'antimoine.	15 kilog.
Carbonate de potasse.	8 —
Eau.	50 litres.

On divise le sulfure en fragments longs et minces, sans être pul-

(1) J. de Ph. et de Ch., 3me série, t. XIII.

vérulents, on le met dans une chaudière de fer; on verse dessus les 50 litres d'eau; on y ajoute 2 kilogr. de carbonate de potasse et le quart de la préparation n° 1. On porte à l'ébullition que l'on continue pendant trois quarts d'heure ou une heure; on diminue ensuite le feu. On filtre le liquide à travers des toiles recouvertes de papier non collé, et on le reçoit dans des terrines préalablement chauffées. On verse le produit filtré dans deux grands pots cylindriques en terre, également chauffés, que l'on recouvre aussitôt avec soin et on laisse reposer jusqu'au lendemain.

Cette opération terminée, on remplit la chaudière d'eau; on y ajoute encore 2 kilogr. de carbonate et le deuxième quart de la préparation n° 1. On fait de même bouillir pendant une heure, on filtre, en un mot, on opère comme précédemment, seulement on place cette seconde liqueur dans deux nouveaux pots cylindriques semblables aux premiers.

On recommence cette opération encore deux fois, afin d'employer les deux quarts restant de l'opération n° 1 et on reçoit le produit successivement dans quatre autres pots. On obtient ainsi huit pots et quatre venues.

Le lendemain matin de chaque opération on découvre les deux premiers pots de la veille et on met le liquide décanté dans la chaudière; on la remplit d'eau sans nouvelle addition, on fait bouillir pendant une heure, on filtre et on procède encore comme la veille en 3 fois pour les 6 autres pots restants. Cette opération peut être ainsi continuée pendant un mois.

L'attention se borne à remuer le sulfure qui reste dans la chaudière de temps en temps et à ajouter 1 kilogr. de carbonate de potasse dans chaque venue tous les cinq à six jours, ou chaque fois que la proportion de produit diminue ou qu'il paraît moins beau.

Les précipités des différents pots ayant été recueillis tous les jours dans un même vase, sont jetés sur une toile recouverte de papier non collé. On laisse bien égoutter le kermès, on le lave soigneuse-

ment avec de l'eau bouillie et refroidie, on laisse encore bien égoutter ; puis on l'enveloppe de papier gris et on le fait sécher à une température de 15° à 18° au plus.

Il est important que cette température très-modérée soit toujours égale, car l'expérience a prouvé que sans cette précaution leproduit est moins beau.

Dans ce procédé, comme dans tous les autres, nous voyons que le kermès se forme sous l'influence du carbonate alcalin et du sulfure de potassium, sulfure plus sulfuré qu'un monosulfure, mais moins qu'un polysulfure ; car, comme l'a démontré Henri Rose, le kermès ne peut se produire au sein d'un polysulfure. Nous voyons, en outre, que la bourre ne joue un rôle vraiment utile que par la quantité de soufre qu'elle contient, et que l'on peut, par conséquent, la remplacer avantageusement par une certaine quantité de soufre.

Nous allons, maintenant que nous avons rapporté les divers procédés de préparation et fait ressortir l'importance du mode opératoire adopté par le Codex, passer en revue, le plus rapidement possible, les travaux les plus importants qui ont paru sur le kermès. Nous placerons à la suite de cette analyse succincte, la théorie de la préparation du kermès de Cluzel.

CHAPITRE IV.

Théorie de la préparation du kermès.

§ I. La théorie de la préparation du kermès, ignorée pendant très-longtemps, a été définitivement établie par les recherches de Berzélius, Henry fils, Gay-Lussac, Henri Rose, Soubeiran, etc., etc.

Il nuos a paru utile de résumer ces divers travaux, afin de mon-

trer ce qu'il a fallu de sagacité à ces chimistes pour arriver à déterminer, d'une manière définitive, la nature en quelque sorte problématique de cette substance.

Cluzel, comme nous l'avons déjà dit, est le premier chimiste qui ait publié un travail important sur le kermès (1). Ce savant, après avoir fait de nombreuses expériences sur la préparation et la nature du kermès, déclare que la principale cause de la coloration de ce corps est due à la présence de l'hydrogène sulfuré combiné avec le protoxyde d'antimoine, et que le plus beau kermès n'est autre chose que de l'*hydrosulfate neutre d'antimoine*. Cette façon d'envisager la nature du kermès n'est pas, comme on le verra dans la suite, à l'abri d'objections.

En 1812, Robiquet, reprenant cette étude, fit paraître un mémoire (2) dans lequel il expose, par des expériences précises, la composition du kermès et rend plus claire la théorie de sa formation.

« En chauffant légèrement, dit-il, dans une cornue 10 grammes de beau kermès, il se décolore promptement et on remarque que pendant tout le temps de la décoloration, il y a formation de vapeurs humides, et que ces vapeurs cessent aussitôt que la décoloration est achevée. Le résidu pèse 8,1, ce qui donne une perte de 1,9. Cette expérience répétée autant de fois qu'on voudra, sur le même kermès, donne, en employant toutes les précautions requises, des résultats semblables.

« On ne voit jusque-là qu'un jeu d'affinité tout simple à expliquer. L'hydrogène de l'acide hydrosulfurique s'est combiné à l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et de cette décomposition de l'acide hydrosulfurique est résulté le changement de couleur éprouvé par

---

(1) Ann. de Ch. et de Phy., 1re série, T. LXIII.
(2) Ann. de Ch. et de Phy., 1re série, T. LXXXI.

le kermès ; mais remarquons que si l'hydrogène se trouvait précisément en quantité relative avec l'oxygène pour former de l'eau, il s'ensuivrait nécessairement que le kermès décoloré ne contiendrait plus d'oxyde, ou, ce qui est la même chose, qu'il ne resterait que du sulfure métallique. Cependant, si on introduit le résidu dans une nouvelle cornue, et qu'on le soumette à l'action d'une chaleur plus élevée, on ne verra plus de traces d'humidité ; mais il se dégagera une grande quantité de gaz sulfureux; la masse entrera en fusion, exhalera un peu de soufre et donnera en dernier résultat une vraie rubine d'antimoine. La présence de l'acide sulfureux nous indique d'une manière bien certaine qu'après la décoloration, il restait une certaine quantité d'oxyde ; et comme de plus les rubines d'antimoine sont formées d'une combinaison d'oxyde d'antimoine au minimum et de sulfure métallique, il s'ensuit que le kermès examiné n'est point un *hydro-sulfure* avec excès de base. »

D'après cela, il crut pouvoir conclure que le kermès était un véritable sous-sel ou l'acide hydrosulfurique n'était uni qu'à une partie de protoxyde d'antimoine.

Pour arriver à cette conclusion, ce chimiste s'appuya principalelement sur ce fait que, ayant traité du kermès par de l'acide chlorhydrique très-affaibli, il ne s'était pas dégagé d'acide hydrosulfurique, quoiqu'il se fût dissous une proportion assez considérable d'oxyde d'antimoine, tandis que la portion inattaquée était du protosulfure d'antimoine.

Robiquet nous parle ensuite d'une certaine quantité d'ammoniaque qu'il aurait trouvée parmi les produits de la décomposition du kermès en vase clos, par l'action du feu. Mais il n'indique pas d'où vient l'azote qui a dû donner naissance à ce produit. Henry fils, dont nous aurons à résumer les travaux, croit que ce gaz provient de l'air absorbé par le kermès, et resté adhérent à ses molécules. D'après ce dernier chimiste, ce gaz n'est pas à l'état d'ammoniaque dans l'oxysulfure, car celui-ci, trituré avec la chaux, n'en dégage pas. Il pense que

c'est par la décomposition à l'aide de la chaleur que la combinaison s'opère entre l'azote et l'hydrogène.

Comme on le voit, les résultats obtenus par Robiquet étaient différents de ceux que Cluzel jeune avait annoncés. Aussi le problème de la composition du kermès était loin d'être résolu.

Depuis, en 1822, Berzélius publia un long et remarquable mémoire sur les sulfures alcalins (1). Dans ce travail, ce savant qui, par ses nombreuses et précieuses découvertes, s'est placé au premier rang des chimistes, s'est occupé spécialement du kermès.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX DE BERZÉLIUS.

Après avoir établi son procédé de préparation par la voie sèche, procédé que nous avons donné plus haut, Berzélius recherche les phénomènes qui se passent dans cette opération.

« Voici, dit-il, en peu de mots ce qui a lieu : l'antimoine réduit la potasse à l'état de potassium, qui s'empare du soufre de l'antimoine pour former du sulfure de potassium, et un atôme de cette combinaison s'unit à deux atômes de sulfure d'antimoine non décomposé. L'oxyde d'antimoine se combine en partie avec le sulfure d'antimoine, lorsque la quantité de celui-ci est en excès, et en partie avec la potasse. Cette dernière portion se convertit, à une température plus élevée, en acide antimonieux, soit en s'oxydant à l'air, si l'opération a lieu dans un vase ouvert, soit en déposant de l'antimoine à l'état de métal, si c'est en vase clos. Mis en contact avec l'eau, le sulfure de potassium se dissout avec une petite portion de sulfure d'antimoine, et il s'en sépare une partie sous forme d'une

(1) Ann. de Ch. et de Ph., 2me série. T. XX.

poudre brune-rougeâtre qui reste indissoute, mêlée avec de l'antimoniate de potasse et avec du crocus.

« Lorsqu'on fait bouillir ce mélange, le sulfure de potassium dissout une plus grande partie de sulfure d'antimoine, mais elle est précipitée par le refroidissement. Pendant cette opération, l'air oxyde, à la surface du liquide, une portion de potassium dont le soufre fait passer une autre partie de sulfure de potassium à un plus haut degré de sulfuration ; alors cette partie de sulfure de potassium laisse échapper le kermès qu'il tenait en dissolution. »

En résumé, voici donc ce qui se passerait, suivant Berzélius, dans cette opération :

1° Il se forme, par la réaction de la potasse sur le sulfure d'antimoine, une certaine quantité de sulfure alcalin d'oxyde d'antimoine;

2° Le sulfure de potassium entre en combinaison avec une partie du sulfure d'antimoine, et l'oxyde se combine en partie avec le sulfure et en partie avec l'alcali;

3° En traitant la matière par l'eau bouillante, on obtient en solution le sulfosel et une partie de l'oxysel alcalins dissous à la faveur de l'excès de l'alcali.

Cette théorie conduisit Berzélius à considérer le kermès comme un *sulfure d'antimoine hydraté*.

Nous verrons bientôt que les conclusions, qui ont été données par Henry fils, Gay-Lussac, Soubeiran, Liébig, etc., diffèrent essentiellement de celle de Berzélius. Mais, comme l'a prouvé Henri Rose, la dissidence des divers chimistes sur ce point provient des circonstances dans lesquelles ils se sont placés.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX DE HENRY FILS.

Dans son mémoire, publié en 1828 (1), Henry fils étudie, dans une

(1) Journal de Pharmacie. 1re série. T. XIV.

série de dix expériences, la composition du kermès obtenu par la méthode de Cluzel. Il constate, comme l'avait déjà observé Berzélius, qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique pendant l'ébullition de la solution du carbonate alcalin dans laquelle se trouve le sulfure d'antimoine; mais, ce que n'avait pas remarqué Berzélius, c'est que le carbonate neutre se transforme en sesqui-carbonate ou en bicarbonate, car l'eau-mère ne donne presque plus de précipité par les sels de magnésie. Il dit, en outre, qu'il a trouvé dans les eaux-mères du kermès du monosulfure de sodium, qu'il est parvenu à isoler au moyen de l'alcool; il a de plus retiré de ces mêmes eaux-mères une certaine quantité de kermès dissous à la faveur de l'excès de carbonate alcalin. Mais laissons parler Henry fils; ce chimiste va nous montrer les diverses réactions qui, d'après lui, précèdent la formation du kermès de Cluzel :

« L'eau, dit-il, en se décomposant, fournit de l'hydrogène qui s'unit au soufre d'une partie du sulfure d'antimoine; de là formation d'hydrogène sulfuré, et l'oxygène se combine au métal privé de soufre pour donner naissance à du protoxyde. L'hydrogène sulfuré s'empare d'une partie de la soude en éliminant l'acide carbonique du carbonate (ces deux acides, en effet, peuvent se déplacer, comme on le sait), et ce dernier acide se reporte sur la portion de carbonate alcalin non attaquée pour produire du bicarbonate ou du sesqui-carbonate. Quant au protoxyde d'antimoine, il se combine avec une certaine quantité de sulfure non décomposé et d'eau, et constitue le kermès ou l'*oxysulfure hydraté*, qui se dissout à chaud à la fois dans l'hydrosulfate, ainsi que dans le carbonate de soude ou de potasse; il s'en précipite la majeure partie par le refroidissement, et l'eau même n'en retient à froid que très-peu. »

Après avoir été ainsi amené à considérer le kermès, obtenu par les carbonates neutres et la voie humide, comme un hydro-sulfure hydraté, ce qui n'a rien que de très-admissible, puisqu'il existe, dit-il, des oxychlorure, oxybromure, etc., il donne l'analyse du kermès.

Voici, d'après ce chimiste, ce que contiennent 2 grammes de kermès de Cluzel :

Protosulfure d'antimoine. . . .	0,64
Protoxyde d'antimoine.	0,265
Eau.	0,959
Alcali, une très-faible trace.	

Nous allons, maintenant que nous avons résumé le remarquable mémoire de Henry fils, essayer de faire ressortir les faits les plus saillants du travail de Gay-Lussac (1).

Ce célèbre chimiste, après avoir fait une foule d'expériences, a été amené à conclure dans le même sens que son savant prédécesseur, Henry fils, c'est-à-dire à considérer le kermès comme un oxysulfure d'antimoine hydraté dans lequel le protoxyde et le protosulfure d'antimoine sont combinés dans le rapport de 1 à 2 atômes.

Gay-Lussac a de plus remarqué que lorsqu'on fait passer un courant d'acide hydrosulfurique dans une dissolution d'émétique, on obtient un précipité rouge-orangé, qu'il regarde comme un protosulfure d'antimoine hydraté.

Pour terminer cette revue des travaux importants qui ont été publiés sur le kermès, il nous reste à parler des diverses expériences de Henri Rose et de Soubeiran; nous allons les résumer le plus brièvement possible.

Mais d'abord mentionnons un travail de M. Liébig, analysé par le *Journal de pharmacie et de chimie* (2). Ce chimiste déclare, à la suite de nombreuses et consciencieuses recherches, que le kermès ne se forme et ne se dépose des dissolutions qu'autant que celles-ci

(1) Ann. de Ch. et de Ph.. 2me série. T: XLII.

(2) T. XX., p. 168. 1834.

contiennent de l'oxyde d'antimoine, ou bien que cet oxyde peut se former aux dépens des oxydes alcalins.

On voit, en effet, des dissolutions qui ne contiennent pas d'oxyde donner lieu, dans certains cas, à des précipités dont la couleur peut, au premier coup d'œil, offrir quelque ressemblance avec celle du kermès officinal; mais un examen plus attentif fait bientôt voir que ces deux substances diffèrent essentiellement dans leur composition et dans leurs autres propriétés.

Enfin, Liébig assigne une composition fixe au kermès et le considère comme un oxysulfure.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX DE HENRI ROSE ET DE E. SOUBEIRAN.

Henri Rose démontre (1), contrairement à l'opinion de Gay-Lussac et de M. Liébig, que l'oxyde d'antimoine ne fait pas partie constituante du kermès; car ce chimiste a observé que la quantité d'oxyde est variable dans les différentes préparations, et qu'elle ne se trouve pas dans un rapport fixe avec le sulfure d'antimoine, d'où il a conclu que le kermès n'est pas une combinaison chimique de sulfure et d'oxyde d'antimoine, mais tout simplement un mélange.

Ce savant chimiste a remarqué que, en faisant bouillir du sulfure d'antimoine avec une dissolution de carbonate alcalin, on obtenait du kermès exempt d'oxyde ou du kermès contenant de l'oxyde, suivant qu'on augmentait ou qu'on diminuait la quantité de carbonate alcalin. Il conseille surtout, lorsqu'on veut avoir du kermès dépourvu d'oxyde d'antimoine, de ne pas laisser trop longtemps, après le refroidissement, le kermès en contact avec les eaux-mères, parce que, dit-il, à la longue il se forme et se dépose des cristaux d'oxyde d'antimoine.

(1) Ann. de Ch. et de Ph. 2me série, T. LXXV.

Pour reconnaître si le kermès contient de l'oxyde d'antimoine, on peut recourir à plusieurs méthodes; mais Henri Rose considère l'emploi du microscope comme le moyen le plus simple et le plus sûr. Cet instrument lui a permis, en effet, de constater dans le kermès la présence de petites quantités d'oxyde d'antimoine en cristaux distincts. Ces cristaux affectent la forme tantôt de prismes à six pans tronqués, tantôt celle d'aiguilles fines.

Mais la méthode dont s'est servi Henri Rose pour déterminer d'une manière précise, exacte, la composition du kermès est l'analyse quantitative. Cette analyse, que nous reproduisons en entier, nous a paru trop intéressante pour la résumer.

« On a traité, dit-il, 1 gr. 106 de kermès, obtenu en faisant usage dans la préparation de carbonate de soude, et qu'on n'a pas desséché avec beaucoup de soin, par un courant d'hydrogène. A la première action de la chaleur, on a remarqué une apparition d'eau en petite quantité : ce n'était pas de l'eau hygroscopique, mais non plus de l'eau qui aurait pu se former par la réduction de l'oxyde d'antimoine; il y en avait dans le kermès, parce que la chaleur employée était trop faible. C'est l'eau de cristallisation de la combinaison $KS+Sb^2S^5$. La quantité de cette eau, recueillie dans un tube à chlorure de calcium, pesé d'avance, fut trouvée 0,029. Le résidu métallique pesait 0,795; traité par l'acide chlorhydrique très-étendu, on a remarqué un dégagement faible d'hydrogène sulfuré. La liqueur acide, traitée par l'hydrogène sulfuré, a donné un léger précipité de sulfure d'antimoine. Le précipité séparé par un filtre, la liqueur claire a fourni 0,039 de chlorure de sodium. La quantité de soufre qui s'est dégagée à l'état d'hydrogène sulfuré est donc 0,282.

« J'admets, pour le moment, que le chlorure de sodium obtenu se trouve dans le kermès à l'état de trisulfure de sodium. On a alors en centièmes :

Eau.	2,62
Trisulfure de sodium.	4,07
Antimoine.	67,81
Soufre.	25,50

« Mais 67,81 d'antimoine exigent 25,50 de soufre pour former du sulfure d'antimoine, ce qui s'accorde avec le résultat de l'analyse. Il va sans dire qu'on ne peut pas admettre que le sulfure de sodium se trouve à l'état de trisulfure de sodium dans la combinaison, mais à l'état de sulfure de sodium combiné au sulfure d'antimoine au maximum de soufre Sb^2S^5. »

Passant ensuite au kermès obtenu par la fusion du sulfure d'antimoine avec un carbonate alcalin, Henri Rose constate que ce produit est variable et incertain, et qu'il contient presque toujours du protoxyde d'antimoine. Ce n'est, dit-il, qu'un mélange, mais un mélange en proportions non déterminées de protoxyde et de sulfure d'antimoine. Ce chimiste n'a pas soumis ce corps à une analyse complète; cependant, appuyé sur de nombreuses expériences, il se croit en droit de dire que ce kermès contient une quantité de soufre moins considérable que le kermès obtenu par l'ébullition; mais le sulfure alcalin y serait combiné avec le sulfure d'antimoine au maximum de soufre Sb^2S^5.

Enfin, la dernière partie du mémoire de Henri Rose est consacrée à l'étude du kermès obtenu par l'ébullition avec les alcalis caustiques. Ce kermès ne contient pas, suivant ce chimiste, d'oxyde d'antimoine ou n'en contient que très-peu; mais l'alcali s'y trouve en forte proportion. Henri Rose a ensuite reconnu par l'analyse que le métal alcalin, à l'état de monosulfure, est combiné à du persulfure d'antimoine.

Ainsi donc, d'après ce qui précède, nous voyons que le kermès, considéré jusqu'alors comme un oxysulfure d'antimoine hydraté, est pour Henri Rose un mélange de sulfure d'antimoine hydraté et de sulfo-antimoniate de potassium ou de sodium dans lequel on trouve quelquefois de l'oxyde d'antimoine.

Soubeiran s'est livré à son tour à de minutieuses recherches sur le kermès, et c'est à cet éminent chimiste qu'était réservé l'honneur

de compléter l'étude du kermès. Après avoir contrôlé et résumé les expériences de Henri Rose, Soubeiran s'exprime ainsi (1) :

« Je ne nie pas la présence du sulfide antimonique dans le kermès; mais je crois que c'est se former une idée inexacte du kermès que de supposer que le sulfure antimonique ne contient pas d'alcali.

« Je me suis assuré par des expériences directes que lorsqu'on fait bouillir le sulfure d'antimoine avec une solution de sulfure de potassium KS pur, l'espèce de kermès qui se dépose par le refroidissement contient du sulfure alcalin qu'on ne peut lui enlever par des lavages. Si après avoir lavé ce kermès à l'eau froide, on le traite par l'eau bouillante, une partie du sulfure alcalin se sépare, entraînant en dissolution du sulfure d'antimoine ; mais, quelque multipliés que soient ces traitements, on ne peut jamais séparer tout le sulfure alcalin. J'ai vu, en outre, que le protosulfure d'antimoine hydraté couleur de feu, mis en contact à froid avec une dissolution de sulfure de sodium, se change immédiatement en une matière de couleur brune tout à fait semblable au kermès.

« Cette même réaction se fait évidemment pendant la séparation du kermès. Celui-ci consiste principalement en sulfure antimonique hydraté, combiné à une faible proportion de sulfure alcalin, de même que l'oxyde d'antimoine, qui se sépare dans les mêmes circonstances, retient une petite quantité d'alcali. Or, le sulfure alcalin, en si petite quantité qu'il soit, suffit, comme je l'ai fait voir, pour changer complétement la couleur du sulfure d'antimoine. Un mélange de sulfure antimonique hydraté avec un peu de sulfo-antimoniate ne saurait avoir la nuance brune qui est un des caractères du kermès minéral. »

Il va nous être facile, maintenant que nous possédons toutes ces données, d'établir la théorie de la formation du kermès, et c'est par

---

(1) J. de Ph. et de Ch., 1re série. T. XXVII.

là que nous terminerons la revue des travaux que nous nous étions proposé d'analyser.

THÉORIE DE LA PRÉPARATION DU KERMÈS DE CLUZEL.

§ II. Le carbonate de soude et le sulfure d'antimoine, en présence l'un de l'autre, se transforment, par un mutuel échange de leurs éléments, en sulfure de sodium et en protoxyde d'antimoine. A la température de l'ébullition, le sulfure de sodium s'unit à une partie de protosulfure d'antimoine non décomposé pour former un sel double soluble dans l'eau bouillante. En même temps, l'oxyde d'antimoine se combine en partie avec du sulfure d'antimoine pour former du crocus insoluble, en partie avec de la soude pour former un hypo-antimonite, dont une portion se dissout dans la liqueur bouillante et alcaline avec le sulfure double d'antimoine et de sodium, tandis que l'autre se dépose sous forme de cristaux avec une certaine quantité d'oxyde libre.

Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose un mélange de sulfure d'antimoine et d'oxyde d'antimoine : c'est ce mélange qui constitue le kermès.

CHAPITRE V.

Du soufre doré d'antimoine.

Synonymie. — Deuto-sulfure d'antimoine, oxyde d'antimoine hydrosulfuré orangé, sulfure d'antimoine, oxysulfure d'antimoine sulfuré hydraté, sous ou sur hydrosulfate sulfuré d'antimoine; oxydum auratum antimonii, sulphur stibiacum aurantiacum, antimonii sulphuretum aureum.
Goldschwefel, all. Golden sulphur et of antimony, angl. Doupati sernistaia surma, Rus.

On désigne sous le nom de *soufre doré d'antimoine* le précipité qui

se forme lorsqu'on verse un acide dans les eaux mères du kermès. Mais d'où peut provenir un tel précipité? Pour résoudre cette question, nous devons d'abord rechercher la nature et la composition des eaux-mères qui ont fourni le kermès; il nous sera ensuite facile de voir l'action de l'acide qui détermine la formation de ce précipité.

Nous avons vu que la liqueur, qui a abandonné le kermès, renfermait du protosulfure d'antimoine tenu en dissolution par le protosulfure de sodium. Or, celui-ci, par le contact de l'air, passe à l'état de polysulfure.

Si l'on vient à verser maintenant un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple, dans cette liqueur, le polysulfure se décompose, et il se produit du chlorure de sodium, de l'hydrogène sulfuré et du soufre qui se combine avec le trisulfure d'antimoine pour former un degré de sulfuration plus élevé. Il se précipite un mélange, en proportions variables, de protosulfure et de persulfure d'antimoine, mélange qui constitue le soufre doré d'antimoine.

Ajoutons que le gaz sulfhydrique, qui se produit par l'action de l'acide sur les eaux-mères du kermès, décompose le protoxyde d'antimoine, ou l'acide antimonieux, qu'elles contiennent, et augmentent ainsi le dépôt; il est même évident (Thénard) que si tout l'oxyde d'antimoine, ou l'acide antimonieux qui se forme dans la préparation du kermès, restait en dissolution, il absorberait le gaz sulfhydrique tout entier, car leurs quantités sont proportionnelles.

Les eaux-mères du kermès, obtenues par le carbonate de soude, ne donnent que très-peu de soufre doré; celles du kermès par les deux autres procédés en donnent, au contraire, des quantités considérables.

La proportion du soufre doré, dit Soubeiran, séparé des eaux-mères du kermès au moyen d'un acide, augmente notablement en ajoutant une petite quantité de soufre au mélange de protosulfure d'antimoine et de carbonate alcalin maintenu en fusion. Dans ce cas, il se produit du polysulfure de potassium, et il se forme une moindre

proportion de sulfo-antimonite de potassium soluble à chaud; la quantité de kermès diminue, et le poids du soufre doré s'accroît dans le même rapport.

Il nous reste, pour terminer ce qui a rapport au soufre doré d'antimoine, à parler du procédé de préparation de Henry et Guibourt, et du pentasulfure que la nouvelle Pharmacopée a substitué au soufre doré. Le but que se sont proposé ces deux chimistes en donnant ce procédé, a été d'obtenir un soufre doré d'antimoine dont la composition fût moins variable que celle du produit résultant de la décomposition des eaux mères par un acide.

Henry et Guibourt furent mis sur la voie de la découverte de leur procédé par ce fait énoncé par Berzélius, que si l'on substitue aux alcalis les bases terreuses (chaux, barite, strontiane), on obtient une liqueur qui, traitée par un acide, donne immédiatement un précipité d'un très-beau jaune orangé de soufre doré.

Voici donc la formule que ces chimistes ont donnée :

Sulfure d'antimoine.	1
Chaux vive.	2
Eau.	20

Faites bouillir pendant deux heures, en remplaçant l'eau qui s'évapore; décantez, filtrez et versez dans la solution un excès d'acide chlorhydrique; lavez le précipité et séchez-le à l'abri de la lumière. Le résidu repris par l'ébullition fournit de nouvelles quantités de soufre doré.

Le Codex de 1866 a remplacé le soufre doré d'antimoine par un produit défini, le pentasulfure d'antimoine, obtenu en décomposant par un acide le sulfo-antimoniate de sodium; l'opération s'exécute de la façon suivante :

Protosulfure d'antimoine.	40
Fleur de soufre.	140
Carbonate de soude sec.	240
Charbon végétal.	30

Faites un mélange intime de toutes ces substances et fondez-les dans un creuset. Divisez grossièrement le produit refroidi, et épuisez-le par une quantité d'eau bouillante aussi faible que possible. La solution filtrée et évaporée, abandonne des cristaux tétraédriques, volumineux, et presque incolores, de sulfo-antimoniate de sodium hydraté; ces cristaux sont égouttés sur un entonnoir.

On dissout ce sel dans environ huit fois son poids d'eau froide, et l'on décompose leur solution en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu de 9 fois son poids d'eau, tant qu'il se produit un précipité. Le dépôt est recueilli sur un filtre, lavé et séché avec les précautions indiquées pour le kermès.

CHAPITRE VI.

Les sulfures antimoniaux au point de vue pharmacologique.

PURETÉ DU KERMÈS. — SES FALSIFICATIONS.

§ I. — Les bons résultats obtenus par le kermès ont fait de ce médicament un des agents les plus précieux de la matière médicale. Son emploi est particulièrement recommandé dans la plupart des affections des organes respiratoires; mais c'est surtout dans le traitement des maladies de la peau et des engorgements scrofuleux que ce médicament mérite la préférence sur les autres antimoniaux.

Il importe donc au médecin, qui est appelé à combattre ces maladies, d'avoir toujours un médicament d'une grande pureté, et sur les effets duquel il puisse compter. C'est pourquoi le pharmacien doit s'attacher à préparer lui-même ce produit chimique; car en recourant à certains industriels qui, dans un but facile à deviner, ne

craignent pas de sophistiquer ce produit, il s'expose à remplacer un médicament actif par une substance complétement inerte.

Mais il peut se faire que le pharmacien, par des circonstances indépendantes de sa volonté, soit obligé de recourir aux fabricants de produits chimiques. Dans ce cas, son premier soin, avant de livrer ce kermès à l'usage médical, doit être de le soumettre à un examen sévère qui lui permette d'apprécier, d'une manière exacte, son degré de pureté.

Le kermès que livre le commerce est généralement mélangé avec du soufre doré d'antimoine, mais il arrive quelquefois qu'on le falsifie avec de l'oxyde ferrique et de la brique pilée. Pour découvrir ces diverses sophistications, on ne peut pas soumettre ce produit à une analyse complète qui est trop délicate et trop compliquée, mais on peut à l'aide de certains caractères, de diverses réactions, déterminer d'une manière précise la pureté du kermès.

Le kermès peut être considéré comme pur, lorsque traité par l'acide chlorhydrique, on obtient une solution limpide, incolore et sans dépôt. On peut reconnaître que le kermès a été sophistiqué avec le soufre doré d'antimoine au moyen d'une solution ammoniacale qui, mise en contact, à froid, avec le kermès, reste incolore si ce produit est pur; elle prend, au contraire, une teinte jaune s'il renferme du soufre doré d'antimoine.

Pour constater la présence de l'oxyde ferrique, nous allons rapporter les expériences qui ont permis à M. Bussy de découvrir dans le kermès des traces de sel de fer.

« On prend, dit ce savant chimiste (1), 8 grammes environ de kermès suspect, on le met dans un tube bouché ou dans un petit matras avec 5 ou 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré, l'on chauffe; le kermès pur se dissout avec un grand

(1) J. de Ph. et de Ch., T. XVI.

dégagement d'acide sulfhydrique, la liqueur est incolore, laiteuse, et laisse déposer un peu de soufre; on porte à l'ébullition pour chasser tout l'hydrogène sulfuré et l'on filtre : la liqueur doit passer incolore.

« Si le kermès contient du peroxyde de fer, la proportion d'hydrogène sulfuré est moins considérable, quelquefois à peine sensible; le dépôt de soufre est très-abondant et la liqueur filtrée au lieu d'être incolore, est d'un jaune plus ou moins foncé suivant la proportion de fer qu'elle renferme; dans tous les cas, on étend la liqueur filtrée de quatre à cinq fois son volume d'eau; mais avant de faire cette addition qui déterminerait la formation d'un précipité de poudre d'algaroth (oxy-chlorure d'antimoine), on ajoute un peu de dissolution concentrée d'acide tartrique qui s'oppose à la précipitation de l'antimoine; la liqueur peut alors, sans inconvénient, être étendue d'eau; dans la liqueur étendue, on ajoute un peu de cyanoferrure de potassium (prussiate de potasse) qui donne lieu, instantanément, à un précipité bleu très-abondant lorsque le kermès contient du fer.

« Il peut arriver que l'addition du cyanoferrure de potassium donne lieu à un précipité blanc légèrement bleuâtre, c'est ce qui a lieu lorsqu'on n'a pas ajouté assez d'acide tartrique; mais ce précipité, lorsqu'il est dû à l'antimoine, se dissout dans un excès d'acide tartrique. Mais lorsqu'on a ajouté à la dissolution, dans l'acide chlorhydrique, assez d'acide tartrique, le fer seul est précipité à l'état de bleu de Prusse.

« Toutefois il ne faut pas oublier que dans les dissolutions très-acides, surtout dans celles qui contiennent de l'acide chlorhydrique ou de l'acide tartrique, comme dans le cas précédent, l'addition de quelques gouttes de cyanoferrure de potassium donne, au bout de quelques instants, une coloration bleue due à la décomposition du réactif.

« Mais cette coloration et le léger précipité auquel elle donne lieu

avec le temps ne peuvent être confondus avec le précipité bleu instantané qui se produit lorsque la liqueur contient un sel de fer. »

Nous pouvons donc dire, en résumé, que le kermès pur traité par l'acide chlorhydrique donne une dissolution incolore, tandis que le kermès ferrugineux fournit une dissolution d'une teinte jaune que le ferrocyanure de potassium précipite en bleu.

Il nous reste maintenant à parler du kermès qui, par suite d'une mauvaise préparation, contient du carbonate alcalin, du sulfure d'antimoine natif, du sulfure d'arsenic, du cuivre et du plomb.

Lorsqu'on soupçonne la présence du carbonate de soude ou de potasse dans le kermès, on en délaye 1 ou 2 grammes dans environ 8 grammes d'eau distillée privée d'air, on filtre ensuite; cette liqueur ne doit pas donner de précipité par l'acétate de plomb si le produit essayé est pur.

Dans le commerce, on se contente la plupart du temps de décanter les liqueurs au lieu de les filtrer comme le codex conseille de le faire; il en résulte que de la stibine se trouve mélangée au kermès. Pour découvrir cette impureté, on délaye 1 gramme de kermès avec 4 grammes d'acide azotique officinal ($AzO^5HO + 3HO$); si le produit est pur il acquiert bientôt une couleur blanche, due à l'oxydation de l'antimoine et il ne laisse aucune partie non transformée; s'il renferme, au contraire, de la stibine, on aperçoit ce corps, avec tous ses caractères, au fond du vase, sous la poudre blanche. En le chauffant dans une solution très-concentrée de potasse caustique on sépare aussi le sulfure naturel.

On trouve aussi, avons-nous dit, en petites quantités, dans le kermès, des sulfures d'arsenic, de cuivre et de plomb. Ces divers sulfures proviennent de ce que le sulfure d'antimoine, qui a servi à la préparation du kermès, n'a pas été complétement purifié.

On constate la présence du sulfure d'arsenic en agitant, dans un flacon bouché à l'émeri, 2 grammes de kermès suspect avec environ 6 grammes d'ammoniaque liquide; on filtre et on neutralise la

liqueur au moyen de l'acide chlorhydrique ; il se forme un précipité jaune volatilisable, capable de fournir les réactions arsenicales.

Pour rechercher le plomb et le cuivre qui peuvent se trouver accidentellement mélangés au kermès, on se sert de l'acide azotique ; cet acide dissout ces métaux ; on constate ensuite leur présence dans la solution, au moyen des réactifs ordinaires.

DES PRÉPARATIONS A BASE DE SULFURE D'ANTIMOINE, DE KERMÈS ET DE SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.

§ II. Le sulfure d'antimoine pur est peu usité en médecine, en raison de son insolubilité et de sa cohésion qui le rendent presque totalement inerte. Il entre dans la composition de la tisane de Feltz, qu'on prescrit dans le traitement des maladies de la peau, des affections scrofuleuses ou syphilitiques, et des engorgements viscéraux.

Tisane de Feltz.

Salsepareille fendue et coupée	60 gr.
Colle de poisson.	10 —
Sulfure d'antimoine pulvérisé.	80 —
Eau.	2000 —

Faites bouillir le sulfure d'antimoine dans un litre d'eau pendant environ demi-heure; rejetez cette eau. Enfermez ensuite le sulfure d'antimoine dans un nouet, mettez-le avec la salsepareille incisée et la colle de poisson dans la quantité d'eau prescrite ; faites bouillir, à petit feu, jusqu'à réduction à un litre ; passez, laissez déposer et décantez.

M. Grassi a démontré expérimentalement que dans cette opération, il se dissolvait une certaine quantité de sulfure d'antimoine grâce probablement, dit-il, à la présence des sels contenus dans les matières soumises au traitement.

On administrait également autrefois le sulfure d'antimoine sous

forme de tablettes, mais aujourd'hui cette préparation est rarement prescrite.

Tablettes antimoniales de Kunkel.

Amandes douces.	8 grammes.
Sucre.	50
Poudre de semence de petit cardamone.	4
Poudre de cannelle.	2
Sulfure d'antimoine pur et porphyrisé.	4
Gomme adragante.	1

Pulvérisez les amandes par l'intermédiaire du sucre; ajoutez les autres poudres, et, à l'aide du mucilage, préparez des tablettes de 1 gramme. Ces tablettes contiennent chacune 10 centigrammes de sulfure d'antimoine.

§ III. — Le Codex ne mentionne qu'une seule préparation à base de kermès.

Tablettes de kermès.

Kermès minéral.	1
Sucre blanc. . . , ...	45
Gomme arabique pulvérisée. .	4
Eau de fleur d'oranger.	4

Opérez comme il convient, et divisez en tablettes de 0,50 centigrammes. Chaque tablette contient 1 centigramme de kermès.

Nous devons faire remarquer, avec MM. Boutigny et Pouget, qu'on ne peut pas substituer le mucilage de gomme adragante à celui gomme arabique; car l'expérience a démontré que lorsque ces tablettes sont préparées avec la gomme adragante, il se produit, peu de temps après leur préparation, un dégagement d'acide sulfhydrique.

§ IV. — Il existe deux préparations à base de soufre doré d'anti-

moine : poudre et pilules de Plummer. Ces deux préparations ont joui autrefois d'une grande vogue, mais aujourd'hui elles sont peu usitées.

Mercure doux.	1
Soufre doré d'antimoine. . . .	1

Mêlez et renfermez dans un vase sec et bien bouché.

Cette poudre doit être préparée au moment du besoin, car, suivant l'observation de Vogel, elle se décompose sous l'influence de l'humidité atmosphérique et prend une couleur grise. Il se produit du sulfure de mercure, du protosulfure d'antimoine et du chlorure d'antimoine.

Pilules de Plummer.

Poudre de Plummer.	4 grammes.
Extrait de réglisse.	S. Q.

F. S. A. 36 pilules.

On désigne quelquefois sous le nom de pilules de Plummer composées une préparation dans laquelle la poudre de Plummer est associée à un poids égal de résine de Gayac; la masse reçoit une consistance pilulaire convenable à l'aide d'une petite quantité d'alcool.

Vu : Bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.

Vu : Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

